Über die
2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure
und ihre Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Otto Herb

aus Hamburg.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Über die
2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure und ihre Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Otto Herb

aus Hamburg.

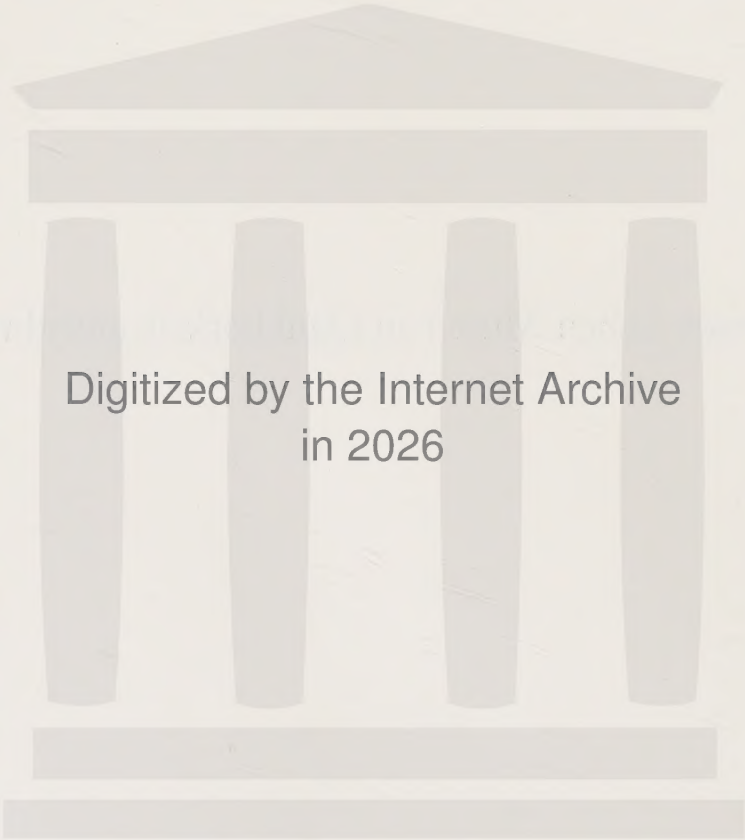
München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. Theodor Paul.

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit gewidmet.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0156

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München unter der Leitung des Herrn Dr. Hans Freiherr von Liebig begonnen und im I. Chemischen Institut der Kgl. Universität zu Berlin beendet.

Herrn Dr. Hans Freiherr von Liebig

danke ich herzlichst für die liebenswürdige Anleitung und Unterstützung bei diesen Untersuchungen.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. Albert Hilger †

und

Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Theodor Paul

für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Arbeiten und Studien entgegengebracht haben, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Die Sulfurierung aromatischer Verbindungen gestattet, wasserunlösliche Substanzen in wasserlösliche überzuführen. Die dabei entstehenden Sulfosäuren bilden wichtige Zwischenprodukte, um durch Schmelzen mit Ätzkali oder durch Umsetzung mit Kaliumcyanid oder Natriumformiat die Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppe in eine Verbindung neu einzuführen. In der Technik und im Laboratorium gehört daher die Darstellung von Sulfosäuren zu den gebräuchlichsten und wichtigsten Operationen (cf. Caro, Ber. 25, 3, pag. 1005, 1892). Trotzdem sind die Sulfosäuren verhältnismäfsig wenig durchforschte Substanzen; so finden sich z. B. über kristallisierte Eisen- und Aluminiumsalze der Sulfosäuren oder über die Einwirkung von Acetylchlorid auf sulfosaure Salze in der Literatur keine Angaben.

Noch weniger als auf anderen Gebieten sind die Sulfosäuren der Triphenylmethanreihe erforscht. Es gehören zwar eine Reihe von technisch bedeutsamen Farbstoffen in die Klasse der Sulfosäuren (Patentblau Höchst = Tetraalkyldiamidotriphenylcarbinolsulfosäure, Alkaliblau, Wasserblau, Bayrischblau = Triphenylrosanilinsulfosäuren, Säurefuchsin = Rosanilinsulfosäure etc.). Doch sind diese Säuren schon wegen ihrer amorphen Struktur der Forschung wenig zugänglich.

Von Triphenylessigsäuren sind Sulfosäurederivate nicht bekannt. Elbs und Toelle[1]) glaubten das Baryum- und Bleisalz der Sulfo-

1) Journ. f. pr. Ch. 32, 626.

triphenylessigsäure in Händen gehabt zu haben; sie behandelten Triphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme. Da nach Bistrzycki und Gyr[1]) Triphenylessigsäure bereits in gewöhnlicher starker Schwefelsäure bei 70—80° Kohlenoxyd abspaltet, dürften die Anschauungen von Elbs und Toelle wahrscheinlich auf einem Irrtum beruhen.

Gerade das Verhalten der Sulfosäuren von Triphenylessigsäuren bot aber ein gewisses Interesse. Die Anhäufung der Phenylgruppen in der Triphenylessigsäure hat bekanntlich die in Anbetracht der negativen Natur der Phenyle sonderbare Wirkung, den Essigsäurerest zu einer auffallend schwachen Säure umzuwandeln. Es war möglich, dafs auch der Sulfosäurerest in Triphenylessigsäuren in seiner Acidität beeinflufst werden würde.

Hans von Liebig hat bereits gezeigt, dafs die in 2,4-Stellung durch zwei Hydroxyle substituierte Triphenylessigsäure keine schwache Säure mehr ist. Diese 2,4-Dioxytriphenylessigsäure, die in Übereinstimmung mit Hans von Liebig im folgenden als 2,4-Dioxytritansäure bezeichnet werden soll, bildet nun auch eine Sulfosäure, deren Salze schön kristallisieren und eine nähere Untersuchung angezeigt erscheinen liefsen.

Die 2,4-Dioxytritansäure ist die erste Säure der Triphenylmethanreihe, von der kristallisierende basische Alkalisalze dargestellt wurden. Die Anhäufung der verschiedenen sauren Gruppen in der Sulfosäure dieser Substanz — Sulfosäurerest, Carboxyl, Phenolhydroxyl — verlockte dazu, zu versuchen, auch von dieser Substanz die verschiedenen Alkalisalze — sulfosaure, sulfo- und essigsaure, sulfo-, essig- und phenolsaure — darzustellen, was auch in der Tat gelang. Einige auffallende Farben- und Löslichkeitserscheinungen gaben den Anlafs, auch eine Reihe von verschiedenen Schwermetallsalzen, die durchwegs schön kristallisieren, darzustellen.

Eine besondere Aufmerksamkeit wurde den Eisensalzen zugewendet. Wie schon erwähnt, sind Eisensalze von Sulfosäuren — wohl zufällig — noch nicht beschrieben. Die Eisensalze der vorliegenden Säure boten nun noch ein besonderes Interesse. Wie schon H. v. Liebig[2]) erwähnt, taucht in der Sulfosäure der 2,4-Dioxytritansäure die Eigenschaft des Resorcins, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben, plötzlich wieder auf. Die Ursache dieser

---

1) Ber. 38, 839 (1905).
2) Journ. f. pr. Ch. 72, 109 (1905).

so vielen Phenolen eigentümlichen Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. In den Eisensalzen der Sulfosäure lagen nun zum erstenmal Körper vor, die die Rolle des Eisens bei der Farbbildung unabhängig von gleichzeitig vorhandenem Eisenchlorid zu studieren gestatten.

H. v. Liebig[1]) betrachtete abweichend von der gewöhnlichen Annahme, bei Kondensationen träten Phenolhydroxyle regelmäfsig in Ortho- und Parastellung zu dem Verkettungskohlenstoffatom, in der von ihm zuerst dargestellten Dioxytritansäure die Hydroxyle als 3,5- d. h. metaständig. Später haben jedoch A. v. Baeyer und C. Diehl[2]) gezeigt, dafs die Annahme einer 2,4-Stellung der Hydroxylgruppen die richtigere ist (cf. auch H. v. Liebig, Journ. f. pr. Ch. [2] 76 pag. 368 [1907]); dementsprechend wurde auch den Körpern vorliegender Arbeit diese Stellung zugrunde gelegt.

Das Studium über das Verhalten der 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure führte zu einigen merkwürdigen Beobachtungen und veranlafste die Darstellung einiger neuer schwefelfreier und schwefelhaltiger Derivate des 2,4-Dioxytritanols.

Zum Vergleiche wurde auch eine Reihe von Derivaten des 2,4-Dioxytritansäurelaktons und des Mono-ortho-oxytritansäurelaktons sulfuriert. Es stellte sich dabei eine eigentümliche Parallelität zwischen der Leichtigkeit der Sulfosäurebildung und der Schnelligkeit, mit der die Ausgangskörper in starker Schwefelsäure gefärbte Lösungen geben, heraus. Da die Färbung der Tritanderivate in konzentrierter Schwefelsäure in vielen Arbeiten der letzten Jahre eine grofse Rolle gespielt hat[3]), ist diese Erscheinung nicht ohne Interesse. Die Bildung von Sulfosäuren beim Lösen in starker Schwefelsäure ist meines Wissens in dieser Frage überhaupt noch nicht in Betracht gezogen worden. Auch von diesem Gesichtspunkt aus erscheint das nähere Studium einer Sulfosäure der Tritanreihe, wie sie die vorliegende Arbeit darstellt, nicht ganz ohne Interesse.

I

Sulfurierbarkeit von Tritankörpern und ihre farbigen Lösungen in starker Schwefelsäure.

Das 2,4-Dioxytritansäurelakton läfst sich auffallend leicht sulfurieren; es genügt ein- bis zweistündiges Schütteln mit kalter gewöhn-

1) Journ. f. pr. Ch. 72, 112 (1905).

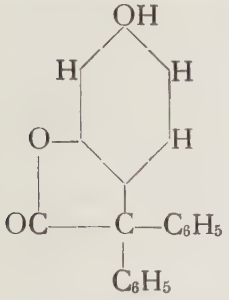
2) Ann. 354, 152 (1907).

3) A. v. Baeyer und Villiger, Ber. 35, 3020 (1902); dieselben, Ber. 35, 3014 (1902); Gomberg, Ber. 35, 2400 (1902).

licher starker Schwefelsäure oder zwei bis drei Minuten langes gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad, um das Lakton quantitativ in die Monosulfosäure überzuführen. Bei längerem Erhitzen entstehen wasserlösliche, aber nicht kristallisierbare Substanzen, wahrscheinlich Polysulfosäuren. Um zu untersuchen, welchem Umstand diese leichte Sulfurierung zu verdanken ist, wurden verschiedene vergleichende Sulfurierungen vorgenommen. Hier steht nun gleich im schroffen Gegensatz zu der Dioxyverbindung das Mono-o-oxytritansäurelakton (aus Phenol und Benzil), das selbst beim mehrstündigen Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 120° sich nicht verändert. Erst gegen 200° wird die Substanz angegriffen; auch dann werden aber keine wasserlöslichen Substanzen erhalten. Ganz ebenso verhält sich der Äther des 2,4-Dioxytritansäurelaktons. Beiden Stoffen fehlt die freie Hydroxylgruppe des 2,4-Dioxytritansäurelaktons. Aber die freie Hydroxylgruppe an sich kann die Ursache der leichten Sulfurierbarkeit nicht sein, denn das freie p-Oxytriphenylcarbinol (aus p-Oxytriphenylessigsäure) mit der freien Hydroxylgruppe leistet der Sulfurierung denselben Widerstand wie die beiden genannten Körper. Die drei Methylester des 2,4-Dioxytritansäurelaktons lassen sich sämtlich ebenso leicht sulfurieren wie das Lakton selbst, der Trimethylester sogar noch etwas leichter, da er schon beim mehrstündigen ruhigen Stehen in der Kälte in die Sulfosäure übergeht, während das Dioxytritansäurelakton ohne Schütteln sich nur sehr langsam sulfurieren läfst. Ebenso wenig wie die Alkylierung der freien Hydroxylgruppe ist die Acetylierung derselben auf die Leichtigkeit der Sulfosäurebildung von Einfluſs; das 2-Oxy-4-acetoxytritansäurelakton läfst sich leicht sulfurieren. Von stärkstem Einfluſs ist die Aufspaltung der Laktongruppe des Monooxytritansäurelaktons auf die Leichtigkeit der Sulfurierung. Während, wie schon gesagt, das Mono-o-oxytritansäurelakton nicht sulfurierbar ist, sind die o-Methoxy- und o-Äthoxytritansäuren leicht zu sulfurieren; bemerkenswerterweise hat sich dabei auch ein Unterschied zwischen der Methoxyl- und der Äthoxylverbindung herausgestellt; die Methoxytritansäure ist nach halbstündigem Schütteln mit kalter starker Schwefelsäure etwa zur Hälfte, die Äthoxytritansäure nach derselben Zeit vollständig in die Sulfosäure des dazu gehörigen Tritanols verwandelt. Die Carboxylgruppe wird dabei abgespalten; der Gegensatz zu der p-Oxytritansäure, die ja ebenfalls die Carboxylgruppe abspaltet, ist hier besonders auffallend. Auch das 2-Oxy-4-äthoxytritansäurelakton läfst sich etwas leichter sulfurieren als die

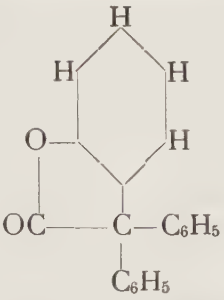
entsprechende Methylverbindung. Eine ganz analoge Erleichterung der Sulfurierung zeigt der Tetra-Methylester des Äthers des 2,4-Dioxytritansäurelaktons gegenüber dem Äther selbst.

1.
2,4-Dioxytritansäurelakton

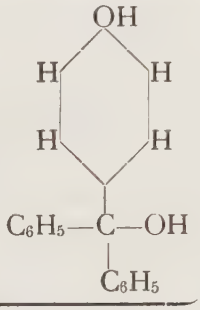


leicht sulfurierbar

2.
Mono-o-oxytritansäurelakton

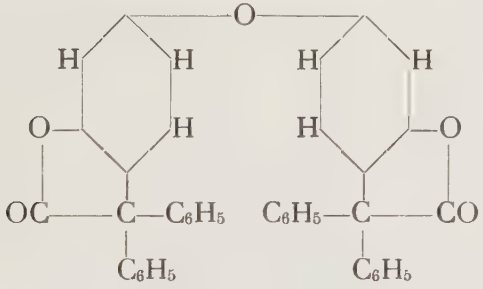


3.
p-Oxytriphenylcarbinol



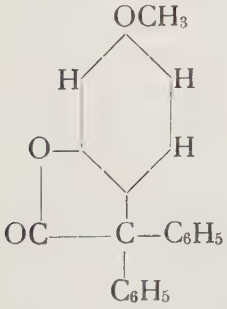
nicht sulfurierbar

4.
2,4-Dioxytritansäurelaktonäther

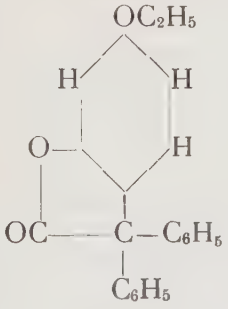


nicht sulfurierbar

5.
2-Oxy-4-methoxytritansäure-lakton

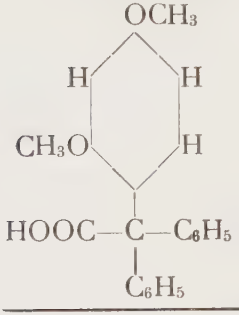


6.
2-Oxy-4-äthoxytritansäure-lakton

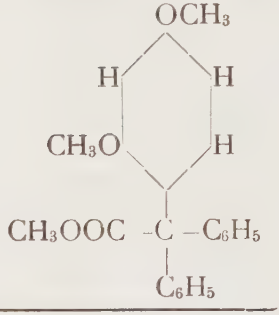


leicht sulfurierbar

7.
2,4-Dimethoxytritan-
säure

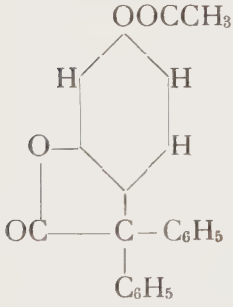


8.
2,4-Dimethoxytritansäure-
methylester

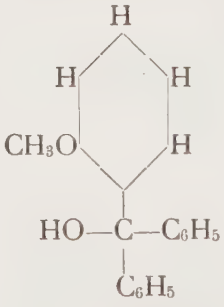


leicht sulfurierbar

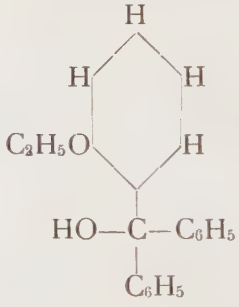
9.
2-Oxy-4-acetoxytritan-
säurelakton



10.
o-Methoxytritanol



11.
o-Äthoxytritanol



leicht sulfurierbar.

Parallel mit der Leichtigkeit der Sulfurierung geht die Farbreaktion der Körper; während das nicht sulfurierbare o-Oxytritansäurelakton und der 2,4-Dioxytritansäurelaktonäther erst bei sehr starkem Erhitzen mit starker Schwefelsäure die Säure färben, tritt bei dem 2,4-Dioxytritansäurelakton zunächst weder Sulfurierung noch Färbung ein; beim Schütteln in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt aber gleichzeitig Sulfurierung und Gelbbräunlichfärbung. Ebenso verhält sich die Acetyl-, Monomethyl- und Monoäthylverbindung. Die leichter sulfurierbaren Dimethyl- und Trimethylverbindungen färben sich beim Übergiefsen mit Schwefelsäure sofort rot. Bei dem leicht sulfurierbaren 2-Methoxytritanol tritt zunächst rotviolette, dann dunkelviolette Färbung auf, das spie-

lend leicht sulfurierbare 2-Methoxytritanol wird sofort tiefdunkelviolett gefärbt. Es legt dies fast die Vermutung nahe, es seien bei derartigen Färbungen von Triphenylmethanderivaten mit starker Schwefelsäure nicht diese Derivate selbst, welche die Färbung zeigen, sondern Sulfosäuren derselben.

Beim Erhitzen färben sich die farblosen Sulfosäuren und ihre Salze kurz über ihrem Schmelzpunkt tiefrot; am augenfälligsten ist die Erscheinung bei dem tiefblauen Ferrisalz der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure, das gegen 150° zunächst farblos wird und schliefslich unter Annahme einer tiefroten Färbung schmilzt. Die vorhergehenden Angaben zeigen, wie überraschend leicht sich tatsächlich solche Sulfosäuren in der Tritanreihe bilden. Es könnte aber eingewendet werden, dafs in den meisten bis jetzt bekannten Fällen beim Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser wieder unverändert das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde. Nun dürften aber einerseits die untersuchten Substanzen nur selten länger als einige Minuten der Einwirkung von Schwefelsäure ausgesetzt gewesen sein; in dieser Zeit wird zwar genug Sulfosäure gebildet, um eine intensive Färbung der Schwefelsäure hervorzurufen, zu wenig aber, um nicht bei nicht sehr sorgfältiger Nachforschung übersehen zu werden; und anderseits hat die Untersuchung der vorliegenden Sulfosäure eine ganz merkwürdig leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe ergeben, die unter Umständen ebenfalls zu einem Übersehen der Bildung einer Sulfosäure Anlafs geben kann. Besonders merkwürdig ist z. B. das Verhalten des Trimethylesters des 2,4-Dioxytritansäurelaktons; während derselbe beim Stehen in starker Schwefelsäure in der Kälte nach 24 Stunden quantitativ in die wasserlösliche Sulfosäure übergegangen ist, erhält man, wenn man die Substanz mit starker Schwefelsäure drei bis fünf Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, eine Lösung, die keine Spur eines wasserlöslichen, schwefelhaltigen Körpers mehr enthält. Es ist dabei zweifelsohne zunächst die Sulfosäure gebildet worden, die Sulfogruppe mufs aber durch das kurze Erwärmen in der Schwefelsäure selbst wieder abgespalten worden sein.

Gegen die dargelegte Hypothese spricht das Verhalten des p-Oxytritanols, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst, ohne dafs sich dabei nachweisbar eine Sulfosäure bildet. Doch ist hier die Ursache der Färbung kaum zweifelhaft; es handelt sich hierbei um einen Übergang des p-Oxytritanols in das p-Oxytritanon (Diphenylchinomethan). Eine derartige chinoïde Umlage-

rung ist aber — und darauf beruht ihre Bedeutung — bei den vorher genannten Substanzen zum Teil ausgeschlossen, da bei ihnen in einzelnen Fällen die Hydroxylgruppe durch Alkylierung[1]), in anderen Fällen das Mittelkohlenstoffatom[2]) oder beide gleichzeitig[3]) festgelegt sind. Die farbige Auflösung der Sulfosäuren, in denen das Mittelkohlenstoffatom durch die Laktongruppe festgelegt ist, in kalter starker Schwefelsäure ist auch deshalb nicht ohne Interesse, weil in diesen Fällen eine Carboniumsalzbildung an einem basischen Mittelkohlenstoffatom nicht gut denkbar ist.

II.

Über die 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure und ihre Salze.

Die freie Sulfosäure selbst ist ziemlich schwierig rein zu erhalten. Fries und Kohlhaas[4]) glaubten sie in Händen zu haben; die von ihnen analysierte Verbindung war aber das auch von Hans von Liebig[5]) beschriebene Ammoniumsalz der Säure. Durch Mineralsäuren lassen sich die Salze der Sulfosäure nicht zerlegen; dagegen kann man die Säure aus den Schwermetallsalzen durch Schwefelwasserstoff freimachen. Das Bleisalz eignet sich dazu nicht gut, weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser schwer zu reinigen ist; am geeignetsten erwies sich das Kupfersalz. Die wässerige Lösung hinterläfst beim Eindampfen einen Sirup; man kann der Lösung durch Behandeln mit viel Äther einen Teil der Sulfosäure entziehen; besser ist es, den Sirup einige Male mit Alkohol einzudampfen und dann wiederholt mit Benzol auszukochen. Aus dem Benzol kristallisiert die Sulfosäure in farblosen, spiefsigen Nadeln aus. Bei der Behandlung des Silbersalzes der Sulfosäure mit Methyljodid, sowie bei der Behandlung des Baryumsalzes mit Dimethylsulfat wird statt der zu erwartenden Methylverbindung die freie Sulfosäure erhalten.

Die freie Sulfosäure kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser; wasserfrei konnte sie nicht erhalten werden. Es erhob sich

---

1) cf. Formel 10, 11, pag. 12.
2) cf. Formel 1 pag. 11.
3) cf. Formel 5, 6 pag. 11, 8, 9 pag. 12.
4) Dissertation pag. 23.
5) H. v. Liebig, Journ. f. pr. Ch. 72, 164 (1905).

die Frage, ob nicht vielleicht das eine Molekül Wasser unter Aufspaltung des Laktonringes aufgenommen worden war, und in der Sulfosäure nicht ein Lakton, sondern die entsprechende Oxysäure vorliege. Die freie Säure selbst läfst sich mit Soda schlecht titrieren und gibt keine scharfen Zahlen. Dagegen gelang es, eine sehr schön kristallisierende Doppelverbindung aus einem Molekül Sulfosäure und einem Molekül Kaliumsalz derselben zu erhalten, die befriedigend übereinstimmende Zahlen und zwar mit Zehntel-Normal-Soda wie Zehntel-Normal-Kalilauge die gleichen Zahlen lieferte, die für das Doppelmolekül einem Molekül Metall entsprachen. Würde kein Lakton, sondern die freie Säure vorliegen, so müfste die Verbindung drei Atome Metall (ein Sulfosäurerest, zwei freie Carboxyle) zur Neutralisation verlangen. Die Laktonbildung selbst ist aber in der Sulfosäure nicht so fest wie in dem 2,4-Dioxytritansäurelakton selbst; letztere wird durch kochende Soda nur sehr langsam aufgespalten, während die Sulfosäuren durch dieses Reagens in das Salz mit zwei Atomen Metall verwandelt wird; Ammoniumcarbonat greift das Sulfosäurelakton nicht an.

Die Sulfosäure ist eine enorm starke Säure, sie macht aus sämtlichen wasserlöslichen mineralsauren Salzen die Mineralsäuren frei und bemächtigt sich des Metalls. Die einfachen Salze der Sulfosäure, die sämtlich schön kristallisieren, sind daher ohne Schwierigkeit darzustellen, wenn auch die Aufgabe, befriedigende Ausbeuten zu erhalten, bei vielen Salzen ein langwieriges Ausprobieren der anzuwendenden Mengenverhältnisse erforderte; z. B. ist das Ferrisalz der Sulfosäure leicht und in schöner Form zu erhalten, wenn man die Sulfosäurelösung mit einer bestimmten Menge 29prozentiger Eisenchloridlösung versetzt; eine geringe Änderung der Mengenverhältnisse genügt, statt der kristallinen Blättchen unerquickliche Schmieren zu erhalten.

Das Silbersalz der Sulfosäure ist beständig; es ist das bemerkenswert, weil das Silbersalz der 2,4-Dioxytritansäure selbst sich nicht unzersetzt umkristallisieren läfst. Auffallend ist die geringe Färbung der Salze der Metalle, die sonst gefärbte Verbindungen zu geben pflegen. Die Kupfer-, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalze sind so schwach gefärbt, dafs sie kaum mehr als farbig zu bezeichnen sind; unter dem Mikroskop ist von einer Färbung der Kristallblättchen überhaupt nichts zu bemerken. Auch die Lösungen sind (mit Ausnahme der Eisensalzlösungen, die sich unter dem Einflufs des Luftsauerstoffs oxydieren) fast farblos. Es ist dies auffallend,

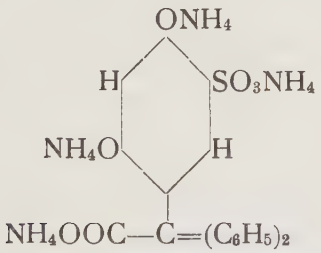
da nach der Lehre der elektrolytischen Dissoziation in den farbigen Metallsulfatlösungen das Metallion als Ursache der Färbung anzusprechen ist; es ist aber kaum anzunehmen, dafs in den vorliegenden Salzen die Dissoziation eine so geringe ist, um den enormen Farbunterschied zwischen gleichprozentigen Lösungen, z. B. des schwefelsauren Kupfers und des eben genannten sulfosauren Kupfers, zu erklären.

Die Silber-, Kupfer-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Aluminiumsalze sind in heifsem Wasser ziemlich leicht, das Baryum- und Bleisalz ziemlich schwer löslich. Auffallend unterscheiden sich die Salze der Metalle der Schwefelammoniumgruppe — Kobalt, Nickel, Eisen, Aluminium, Zink und Mangan — von den anderen Salzen durch ihr Verhalten gegen Äther; Kobalt-, Nickel-, Ferro-, Ferri-, Aluminium- und Zinksalze der Sulfosäure sind nämlich glatt in Äther löslich, das Mangansalz schwieriger. Das Chromsalz konnte nicht dargestellt werden. Die anderen Salze — auch das Bleisalz, im Gegensatz zum ölsauren Blei — sind fast durchwegs in Äther ganz unlöslich. Die Sulfosäure selbst ist ziemlich leicht in Äther löslich.

Die meisten Schwierigkeiten bot die Darstellung der zweibasischen Salze der Sulfosäure. Das zweibasische Natriumsalz ist so leicht in Wasser löslich, dafs es überhaupt nicht rein erhalten werden konnte. Dagegen liefs sich das Di-Kaliumsalz aus dem Mono-Kaliumsalz durch Behandeln mit Kaliumcarbonat, das Di-Ammoniumsalz durch einfaches Erhitzen des Tetra-Ammoniumsalzes darstellen. Löst man das Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure in viel wässerigem Ammoniak und läfst die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man ein prachtvoll kristallisierendes, an das Doppelsalz des Kaliumsalzes mit der freien Sulfosäure erinnerndes Kalium-Ammoniumsalz, das der Analyse nach die normale Zusammensetzung hat, möglicherweise aber auch aus zwei Molekülen aufgebaut ist. Für letztere Annahme spricht nämlich aufser der eben genannten Ähnlichkeit der Sulfosäure-Kaliumverbindung das sehr merkwürdige Verhalten des Mono-Natriumsalzes gegen Ammoniak. Behandelt man das Mono-Natriumsalz der Sulfosäure genau in der gleichen Weise wie das Mono-Kaliumsalz mit Ammoniak, so erhält man eine schön kristallisierende Verbindung, die auf zwei Moleküle Sulfosäure drei Moleküle Ammoniak und ein Atom Natrium enthält:

$$\left.\begin{array}{l} C_{20}H_{14}O_4 \,.\, NH_4 \,.\, SO_3NH_4 + 6H_2O \\ C_{20}H_{14}O_4 \,.\, NH_4 \,.\, SO_3Na \;\; + 6H_2O \end{array}\right\}$$

Das Ammoniak hat also aus einem Molekül Natriumsalz das Natrium vollständig verdrängt, und dieses Di-Ammoniumsalz ist dann mit einem Molekül Natrium-Ammoniumsalz zu einem Doppelmolekül zusammengetreten. Die Verbindung wurde wiederholt dargestellt und ergab stets die gleichen Kristalle und übereinstimmende Zahlen. Diese sonderbare Verdrängung des Natriums durch Ammoniak kann man zu einer vollständigen machen, und zwar merkwürdigerweise durch eine einfache Veränderung der Ammoniakmenge; schüttelt man nämlich das Natriumsalz mit wenig starkem Ammoniak, so löst es sich glatt auf; alsbald erfolgt aber eine Abscheidung von feinen Nadeln, die keine Spur von Natrium mehr enthalten, sondern eine reine Ammoniumverbindung darstellen, und zwar das Tetra-Ammoniumsalz der 2,4-Dioxytritansäuresulfosäure



Dieses Tetra-Ammoniumsalz ist das interessanteste unter den basischen Salzen der 2,4-Dioxytritansäuresulfosäure. Die basischen Kalium- und Natriumsalze mit vier Atomen Metall[1]) lassen sich in ähnlicher Weise wie die basischen Salze der 2,4-Dioxytritansäure herstellen; es sind dies farblose, in Nadeln kristallisierende, stark hygroskopische Substanzen, die an der Luft Kohlensäure anziehen; gegen Sauerstoff sind sie weniger empfindlich als die dreibasischen Salze der 2,4-Dioxytritansäure. Während die letztere nur ein einbasisches Ammoniumsalz bildet, verleiht in der Sulfosäure die Sulfogruppe den Phenolhydroxylen so stark saure Eigenschaften, dafs

1) Die zwei- und vierbasischen Salze sind als Salze der 2,4-Dioxytritansäuresulfosäure zu betrachten, da hier eine Aufspaltung des Laktonringes eingetreten ist.

sie mit Ammoniak wasserbeständige Salze geben. Dies Tetra-Ammoniumsalz dürfte wohl das erste Salz sein, in dem in einem mehrwertigen Phenol beide Phenolhydroxylwasserstoffatome durch die Ammoniumgruppe unter Bildung wasserbeständiger Salze ersetzt sind; auch unter den einwertigen Phenolen sind meines Wissens nur von Polynitroverbindungen wasserbeständige Ammoniumverbindungen bekannt. Das Ammoniak haftet ziemlich fest; man mufs das Tetra-Ammoniumsalz mehrere Tage im Dampftrockenschrank erhitzen, um es vollständig in das Di-Ammoniumsalz überzuführen. Langsam geht allerdings schon beim Liegen an der Luft etwas Ammoniak weg. Durch Kochen mit Wasser wird ebenfalls Ammoniak abgespalten.

III.

Über die Eisensalze der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure.

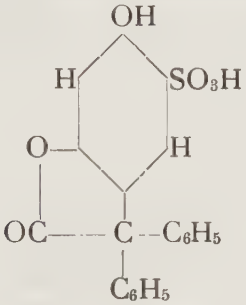
Über die Natur der Färbung, welche ein grofser Teil der Phenole mit Eisenchlorid gibt, ist bis jetzt noch wenig bekannt. Man weifs, dafs dieselbe durch die Gegenwart des Hydroxyls bewirkt wird, und es gilt als Regel, dafs keine Färbung eintritt, wenn der Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls durch Alkyle ersetzt ist. Die 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure enthält ein freies Hydroxyl; sie liefert mit Eisenchlorid eine prachtvoll rotviolette Färbung, die beständig ist und erst auf Zusatz von Säure oder Alkalien verschwindet; ebenso wirkt Sodalösung.

Die 2-Oxy-4-meth- und äthoxytritansäurelaktonsulfosäure, sowie die 2,4-Dimethoxytritanolsulfosäure färben sich mit Eisenchlorid nicht. Diese Substanzen befinden sich also in Übereinstimmung mit der Regel. Dagegen tritt die Färbung merkwürdigerweise, wenn auch schwächer, wieder auf in der Dimethoxytritansäuremethylestersulfosäure, in der sämtliche freien Hydroxylgruppen methyliert sind. Ebenso zeigen die 2-Oxy-4-acetoxytritansäuresulfosäure, die 2-Oxy-4-acetoxytritansäurelaktonsulfosäure und die Diacetoxytritansulfosäure die Eisenchloridfärbung in ungeschwächtem Mafse. Die Erscheinung ist sehr auffallend, da die eben genannten Körper mit Ausnahme der 2-Oxy-4-acetoxytritansäuresulfosäure keine freie phenolische Hydroxylgruppe enthalten. Es ist dies auch insofern nicht unwichtig, als bei diesen Körpern eine chinoïde Deutung der Färbung wohl als ausgeschlossen zu betrachten ist. Um die Annahme, dafs bei der Acetylierung der Sulfosäure die Acetylgruppe an das

freie Hydroxyl gegangen sei, zu prüfen, wurde das 2-Oxy-4-acetoxytritansäurelakton selbst sulfuriert; in der Tat wurde dieselbe Verbindung erhalten, wie bei der Acetylierung der Sulfosäure.

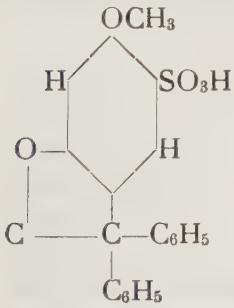
Mit Eisenchlorid gibt:

2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure

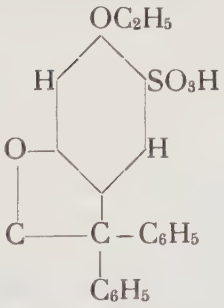


violette Färbung

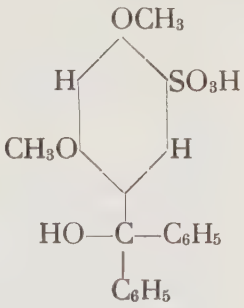
2-Oxy-4-methoxytritansäurelaktonsulfosäure



2-Oxy-4-äthoxytritansäurelaktonsulfosäure

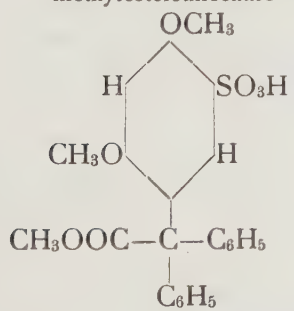


Dimethoxytritanolsulfosäure

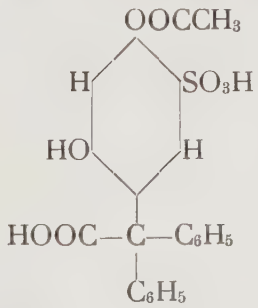


keine Färbung

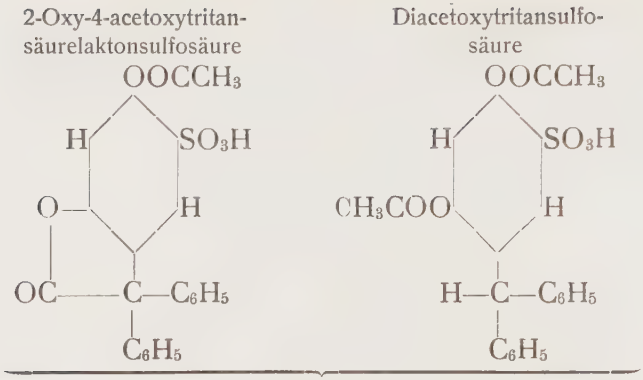
Dimethoxytritansäuremethylestersulfosäure



2-Oxy-4-acetoxytritansäuresulfosänre



violette Färbung



violette Färbung.

Der Ersatz der sauren Wasserstoffatome durch Metall hat keinen Einfluſs auf die Färbung; die ein-, zwei- und vierbasischen Salze, ebenso alle Schwermetallsalze der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure geben mit Eisenchlorid dieselbe Färbung. Die Sulfosäuren des Mono-o-oxytritansäurelaktons und seiner Derivate färben sich mit Eisenchlorid nicht.

Einen ähnlichen Fall, in dem erst die Einführung einer Sulfogruppe ein Phenol zur Eisenchloridreaktion befähigt, bildet das Tyrosin. Das Tyrosin selbst gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, während die wässerige Lösung seiner Sulfosäure durch Eisenchlorid violett gefärbt wird[1]). Ebenso verhalten sich m- und p-Oxybenzoesäuren, Thymol, Eugenol, Carvacrol und andere Phenole, die sich mit Eisenchlorid nicht färben, während ihre Sulfosäuren durch dieses Reagens rot bis violett gefärbt werden. Bei Phenolen, die mit Eisenchlorid schwächere Färbungen geben, ruft die Einführung einer Sulfosäuregruppe häufig Farbvertiefung hervor; so färben sich Guajacol und Kreosol mit Eisenchlorid grün, ihre entsprechenden Sulfosäuren tiefblau; die smaragdgrüne Färbung des Brenzkatechins selbst ist in der Brenzkatechinsulfosäure zu einer „äuſserst intensiven tiefgrünen Färbung“ verstärkt[2]).

L. Rosenthaler[3]) erklärt diese Erscheinung, indem er annimmt, diese Phenole geben keine für das Eintreten der Eisenchlorid-

1) Staedeler, Annal. 116, 94.
2) Barth und von Schmidt, Ber. 12, 1261/62.
3) Naturforscherversammlung 1906.

reaktion genügend konzentrierte wässerige Lösung, während die Phenolsulfosäuren die erforderliche Löslichkeit besäfsen. Diese Erklärung trifft für das 2,4-Dioxytritansäurelakton sicher nicht zu. Wenn auch das Lakton und die dazu gehörige Säure schwer in Wasser löslich sind, sind die einfachen Salze der Säure sehr leicht lösliche Substanzen, von denen sehr konzentrierte, neutral reagierende Lösungen bereitet werden können. Diese Lösungen geben aber mit Eisenchlorid keine Spur einer Färbung. Dafs die Salzbildung der Carboxylgruppe an sich die Eisenchloridfärbung nicht stört, zeigen die zweifachen Salze der Sulfosäure, in denen ebenfalls das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metall ersetzt ist.

Beim Versetzen einer wässerigen Sulfosäurelösung mit Eisenchlorid ist die Bildung eines Eisensalzes der Sulfosäure zu erwarten. Es erhebt sich nun die Frage: sind diese sulfosauren Eisensalze von Phenolen an sich farbig? Von der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure liefs sich sowohl das Ferro- wie das Ferrisalz darstellen; die Salze entsprechen ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach den theoretischen Forderungen. Das Ferrosalz gibt mit Ferri-, das Ferrisalz mit Ferrocyankalium Berliner bzw. Turnbulls Blau; das Eisen im Ferrisalz liefs sich auch jodometrisch bestimmen. Beide Salze kristallisieren merkwürdigerweise in vollkommen farblosen Blättchen; aber schon beim Abfiltrieren zeigt sich ein charakteristischer Unterschied; das Ferrosalz bleibt auf dem Filter farblos und nimmt erst beim Aufbewahren eine schwach bläuliche bis schiefergraue Farbe an. Das Ferrisalz dagegen erscheint auf dem Filter zuerst schwach gelblich, wird dann etwas bläulich und nimmt beim Trocknen eine schwarzblaue Farbe an. Damit ist die erste Frage entschieden: das Eisensalz der Sulfosäure selbst ist farblos; es bedarf der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, um die Bläuung hervorzurufen. Zur Bestätigung wurde das Ferrisalz auch unter Ausschlufs der Luft im Wasserstoffstrom dargestellt; es bleibt unter diesen Umständen beliebig lang farblos; bringt man dann die Lösung an die Luft, so färbt sie sich von oben nach unten fortschreitend blau.

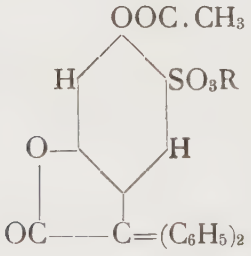
Das Eisensalz der 2-Oxy-4-äthoxytritansäurelaktonsulfosäure, in der also die freie Hydroxylgruppe des 2,4-Dioxytritansäurelaktons äthyliert ist, kristallisiert in schönen schimmernden gelblichen Blättchen. Das Salz bleibt zunächst längere Zeit farblos, nimmt aber beim Aufbewahren eine rote Farbe an.

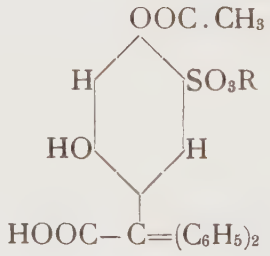
IV.

Über das chemische Verhalten der Sulfogruppe in der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure.

Die 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure zeigt eine bemerkenswerte Hartnäckigkeit gegenüber den Reaktionen, welche die Sulfosäuren im allgemeinen zu synthetisch wichtigen Substanzen machen. So ist die Sulfosäure gegen die Einwirkung von geschmolzenem Kali oder von kochender alkoholischer Kalilauge ganz unempfindlich; es bilden sich sofort die vierbasischen Salze, welche jeder weiteren Einwirkung des Alkalis widerstehen. Auch mit geschmolzenem Kaliumcyanid oder Natriumformiat setzt sich die Sulfogruppe nicht um; ebensowenig wirkt Anilin ein.

In merkwürdigem Gegensatz dazu steht die Leichtigkeit, mit der die Sulfogruppe bei Reaktionen, welche sonst ohne Einfluſs auf Sulfosäuren zu sein pflegen, aus der Substanz entfernt wird. Übergieſst man die Alkalisalze der Sulfosäure mit Acetylchlorid, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Reaktion beendet ist, und gieſst nun in Wasser, so erhält man nebeneinander die schon erwähnten Acetylverbindungen des Laktons und der freien Säure der Sulfosäure:





Läſst man jedoch das Gemisch nach Beendigung der Reaktion, statt es in Wasser zu gieſsen, auf dem Wasserbad bis zur Trockne verdampfen, so enthält der Rückstand sonderbarerweise weder eine Sulfosäure noch eine Acetylverbindung, sondern reines 2,4-Dioxytritansäurelakton[1]). Es sind also sowohl die Sulfo-, als die Acetylgruppen abgespalten worden. Erwärmt man die Acetylverbindung des 2,4-Dioxytritansäurelaktons mit konzentrierter Schwefelsäure, so

1) Graebe und Kraft (Ber. 39, 2507, 1906) haben ähnliche Abspaltungen der Sulfogruppe bei Oxydations-Alkalischmelzen beobachtet.

wird die Verbindung in normaler Weise sulfuriert, und man erhält die mit der obigen Sulfosäure identische Acetylverbindung. Kocht man ein Alkalisalz der 2,4-Dioxytritansäuresulfosäure eine Stunde lang mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so wird ähnlich wie bei der Behandlung mit Acetylchlorid die Laktongruppe zunächst aufgespalten, die nun freie Carboxylgruppe wird abgetrennt und durch Wasserstoff ersetzt, und gleichzeitig wird die zweite Hydroxylgruppe acetyliert; es entsteht also die Diacetylverbindung der 2,4-Dioxytritansäuresulfosäure. Der Ersatz der Carboxylgruppe durch Wasserstoff unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid erinnert an die analog verlaufende Abspaltung der Äthoxygruppe aus dem Äthoxytritanoläthyläther, die Bistrzycki und Herbst[1]) beobachtet haben.

Bei der Methylierung der Sulfosäure in alkalischer Lösung scheinen ebenfalls zunächst Methylverbindungen der Sulfosäure zu entstehen. Während nämlich bei der Methylierung des 2,4-Dioxytritansäurelaktons selbst die Methylverbindungen gleich als feste körnige Niederschläge erhalten werden, entstehen bei der Methylierung der Sulfosäure zunächst schmierige, weiche Substanzen, welche erst nach längerem Trocknen bei 100° fest werden und dann beim weiteren Behandeln die schwefelfreien Mono-, Di- und Trimethylverbindungen des 2,4-Dioxytritansäurelaktons liefern. Offenbar wird auch hier die Sulfogruppe erst beim Trocknen abgespalten. Hierher gehört auch die schon im ersten Teil erwähnte Eigentümlichkeit des Trimethylesters der 2,4-Dioxytritansäure, in der Kälte leicht eine Sulfosäure zu liefern, während beim Sulfurieren bei Wasserbadwärme nur schwefelfreie Verbindungen erhalten werden und die primär sicher eingeführte Sulfogruppe bei Wasserbadwärme wieder abgespalten wird.

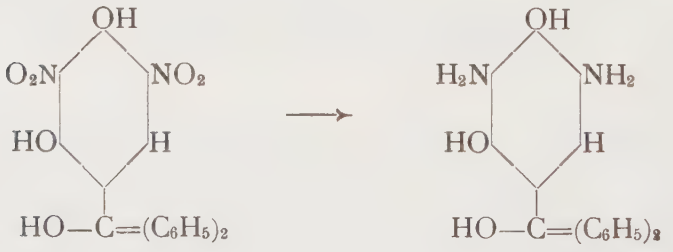
Gegen Salpetersäure und Brom verhält sich die Sulfosäure wie viele andere Sulfosäuren; es wird die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe bzw. Brom ersetzt. Zwei Mononitroderivate und ein Monobromprodukt des 2,4-Dioxytritansäurelaktons sind von Kohlhaas bereits durch direkte Nitrierung bzw. Bromierung dargestellt worden. Das Bromierungsprodukt der Sulfosäure erwies sich als identisch mit dem Monobromderivat von Kohlhaas. Die Nitrierung der Sulfosäure gab nur eine Nitroverbindung, welche mit der von Kohlhaas dargestellten Nitroverbindung I vom Schmelzpunkt 183° identisch ist. Zur Sicherheit wurde noch die Acetylverbindung des

---

1) Ber. 35, 3133 (1902).

Nitrokörpers dargestellt, die übereinstimmend mit der Angabe von Kohlhaas bei 159° schmolz.

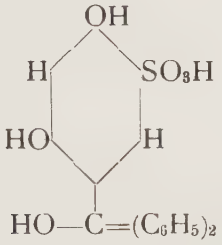
Bei energischerer Behandlung mit Salpetersäure trat, wie Kohlhaas angibt[1]) — die erwähnte Nitrierung ist unter Kühlung vollzogen —, weitgehendste Spaltung ein; Kohlhaas erhielt als einzig faßbares Produkt einen gelben Körper, den er als m-Dinitrobenzophenon ansprach. Als die Sulfosäure der Einwirkung von starker Salpetersäure auf dem Wasserbad unterzogen wurde, entstand eine in schönen viereckigen Täfelchen kristallisierende gelbe Verbindung und zwar eine Dinitroverbindung, aber nicht der 2,4-Dioxytritansäure, sondern des 2,4-Dioxytritanols; die Carboxylgruppe ist also wegoxydiert worden. Man erhält übrigens diese Verbindung auch, wenn man das 2,4-Dioxytritansäurelakton selbst in der gleichen Weise mit Salpetersäure behandelt. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid liefert die Dinitroverbindung eine in sechsseitigen Prismen kristallisierende Acetylverbindung. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet sich diese Acetylverbindung statt in Prismen in höchst merkwürdigen Gebilden ab, deren Flächen sich in scharfen Kanten schneiden, aber durchwegs gebogen sind; die Flächen bilden Halbkugeln oder sphärische Dreiecke. Durch Zink und Salzsäure wird die Dinitroverbindung zu einer in farblosen oder schwach bläulichen Blättchen kristallisierenden Diamidoverbindung reduziert:



Eine Abspaltung der Carboxylgruppe ohne gleichzeitige Abspaltung der Sulfogruppe findet statt, wenn man die Sulfosäure mit Chromisulfat behandelt; es entsteht dabei die Sulfosäure des 2,4-

1) Dissertation pag. 10.

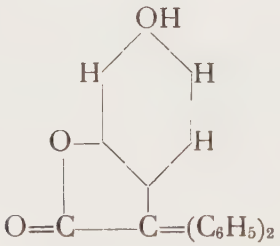
Dioxytritanols, eine schön kristallisierende Substanz, die weit weniger empfindlich ist als die Sulfosäure des Laktons:



Experimenteller Teil.

2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure und Salze.

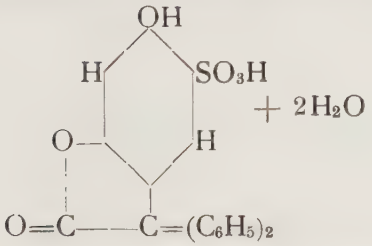
2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton.[1])



50 g Benzilsäure und 25 g Resorcin wurden im Porzellanmörser innig verrieben, dann in einem Kölbchen mit 45 ccm Eisessig übergossen und allmählich unter Eiskühlung und stetem Durcharbeiten 22,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Das Ganze wird dann noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann bringt man die Masse in Wasser, saugt das Ungelöste ab und behandelt es mit heifsem Wasser, um die überschüssige Benzilsäure zu entfernen. Schliefslich wird das Produkt aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 168°. Farblose rhombische Kristalle.

1) Nach J. Kohlhaas, Untersuchungen über das 2-Oxybenzo-5-diphenyldihydrofuranon, Dissertation Marburg, 1905, pag. 21.

2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure.

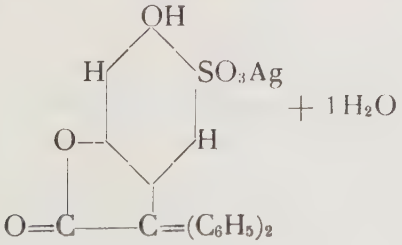


3 g Kupfersalz der Sulfosäure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und solange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis alles Kupfer ausgefällt war. Die filtrierte Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt war, dann über Schwefelsäure im Vacuum eingedunstet und der Rückstand zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert. Glänzende rechteckige Stäbchen, die bei 132° schmelzen und bei ca. 180° unter Rotfärbung sich zersetzen. In Wasser, Alkohol, Äther leicht, in Benzol schwerer löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll rotviolett. Aus mineralsauren Salzen macht die Sulfosäure unter Bildung ihrer Salze die Mineralsäuren, auch Schwefelsäure, frei.

0,1330 g Substanz gaben 0,2807 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3SO_3H + 2H_2O$:		Gefunden:
C	57,41 %	57,55 %
H	4,30 %	4,69 %

Silbersalz der 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktonsulfosäure.



5 g Natriumsalz der Sulfosäure wurden in 100 ccm heifsem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 3 g Wasser versetzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle

wurden aus heifsem Wasser umkristallisiert. Sie bilden unregelmäfsige farblose Sechsecke, die am Licht beständig sind. In Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

0,1038 Substanz gaben 0,1810 g CO_2 und 0,0264 g H_2O.

0,1896 g Substanz gaben 0,0849 g $BaSO_4$.

0,2858 g; 0,4520 g Substanz gaben 0,0100 g; 0,0156 g Gewichtsverlust bei 100°—110°.

0,2227 g; 0,1668 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0474 g; 0,0356 g Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3SO_3Ag + 1H_2O$:		Gefunden:
C	47,34%	47,55%
H	2,96%	2,84%
S	6,31%	6,15%
H_2O	3,55%	3,50; 3,45%
Ag	21,30%	21,30; 21,34%

Mono-Ammoniumsalz.

$C_{20}H_{13}O_3SO_3NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

10 g 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton wurden mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen auf dem Wasserbad bis zur Lösung gelinde erwärmt (nicht länger), oder zirka vier Stunden in einer Glasstöpselflasche geschüttelt, wobei das Lakton ebenfalls in Lösung ging. Der Inhalt wurde dann in soviel Wasser gelöst, dafs gerade eine klare Lösung entstand, wozu ca. 250 ccm erforderlich sind, filtriert und mit 150 ccm einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt. Den entstandenen Niederschlag läfst man 24 Stunden im Eisschrank absitzen, filtriert ihn ab und trocknet ihn. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Es bildet farblose nadelförmige Kristalle, die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser einschliefsen und bei 212° schmelzen. Die kristallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 224°—225°. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht, in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit unter reichlicher Entwicklung von Diphenylmethan-Dämpfen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid sofort tief rotviolett gefärbt.

0,1660 g Substanz gaben 0,3395 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

0,1660 g Substanz gaben 0,0870 g $BaSO_4$.

0,2428 g Substanz gaben 0,0158 g Gewichtsverlust bei 120° bis 125°.

0,1788 g; 0,1851 g Substanz verbrauchten 4,3 ccm; 4,5 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure[1]).

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
C	56,33%	55,77%
H	4,69%	5,00%
S	7,51%	7,16%
$1\frac{1}{2}H_2O$	6,33%	6,50%
N	3,28%	3,37; 3,41%

Nach dreistündigem Trocknen bei 120°—125°:

0,1150 g Substanz gaben 0,0636 g $BaSO_4$.

0,1652 g Substanz verbrauchten 4,1 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3NH_4$:		Gefunden:
S	8,02%	7,62%
N	3,51%	3,48%

Einige Gramm des Salzes wurden in kochendem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten hinterbleiben feine Nadeln, die Kristallalkohol einschliefsen.

0,4217 g Substanz verbrauchten 9,6 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3NH_4 + C_2H_5OH$:		Gefunden:
N	3,14%	3,18%

Di-Ammoniumsalz.[2])

$$C_{20}H_{14}O_4NH_4 . SO_3NH_4 + 4H_2O.$$

Einige Gramm des Tetra-Ammoniumsalzes[3]) wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 100°—110° erwärmt. Es entweicht Ammoniak

---

1) Die zu analysierende Substanz wurde mit Kalilauge gekocht, das Ammoniak mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit $\frac{1}{10}$-Norm. HCl titriert.

2) Siehe Anm. pag. 17.

3) Siehe pag. 31.

und Wasser und hinterbleibt das Di-Ammoniumsalz in Form nadelförmiger farbloser Kristalle.

0,2314 g; 0,2320 g; 0,2502 g Substanz verbrauchten 8,8 ccm; 8,9 ccm; 9,7 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4NH_4 . SO_3NH_4 + 4H_2O$:	Gefunden:
N 5,53%	5,32; 5,37; 5,42%

0,9334 g; 1,6156 g Tetra-Ammoniumsalz gaben 0,1346; 0,1930 g Gewichtsverlust bei 100°—110°.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4 . SO_3(NH_4)_4 + 6H_2O$:	Gefunden:
$(2NH_3 + 2H_2O)$ 12,15%	14,42; 11,95%

5 g Mono-Ammoniumsalz wurden in einer Schale mit überschüssigem starkem Ammoniak übergossen, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und dann bei 100°—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,4824 g Substanz verbrauchten 19,35 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4NH_4 . SO_3NH_4 + 4H_2O$:	Gefunden:
N 5,53%	5,62%

Andere Versuche, das Di-Ammoniumsalz aus der Mono-Ammoniumverbindung durch Kochen mit der berechneten Menge Ammoniumcarbonat oder aus der Tetra-Ammoniumverbindung durch Fällung mit Kohlensäure darzustellen, schlugen fehl; es resultierte stets das Mono-Ammoniumsalz:

2 g frisch aus dem Tetra-Ammoniumsalz mit Salzsäure ausgefälltes Mono-Ammoniumsalz wurden mit 0,25 g Ammoniumcarbonat und 20 ccm Wasser gekocht; es kristallisiert das Mono-Ammoniumsalz vom Schmelzpunkt 212° wieder aus.

0,1832 g Substanz verbrauchten 4,6 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
N 3,28%	3,51%

2 g Tetra-Ammoniumsalz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der Niederschlag besteht aus reinem Mono-Ammoniumsalz.

0,2952 g; 0,3834 g Substanz verbrauchten 7,7 ccm; 9,7 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3NH_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$: Gefunden:
N 3,28% 3,65; 3,47%

Tetra-Ammoniumsalz.[1])

$C_{20}H_{12}O_4 . (NH_4)_3 . SO_3NH_4 + 6H_2O$.

3 g Mono-Ammoniumsalz wurden mit 45 ccm konzentriertem Ammoniak geschüttelt; es entsteht eine klare Lösung, welche rasch filtriert wird, sich jedoch bald trübt und einen fein kristallinischen Niederschlag ausfallen läfst. Man läfst denselben absitzen, saugt ab und trocknet ihn möglichst rasch durch Aufdrücken auf den Tonteller und Pressen zwischen Filtrierpapier. Das Salz bildet farblose feine Nadeln und verliert an der Luft Ammoniak. In kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem leichter löslich; aus der Lösung entweicht beim Kochen Ammoniak. In Alkohol ist es fast unlöslich. Das aus einer alkoholischen Ammoniaklösung erhaltene Tetra-Ammoniumsalz zeigt keine Unterschiede von dem aus wässeriger Lösung erhaltenen.

0,2989 g; 0,2062 g; 0,3176 g; 0,2480 g Substanz verbrauchten 20,80 ccm; 14,40 ccm; 21,90 ccm; 16,95 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4 . SO_3(NH_4)_4 + 6H_2O$: Gefunden:
4N 9,72% 9,74; 9,77; 9,65; 9,57%

Titration mit $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure (direkt):

0,2132 g; 0,2459 g Substanz verbrauchten 9,05 ccm; 11,00 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4 . SO_3 . (NH_4)_4 + 6H_2O$: Gefunden:
2N 4,86%
3N 7,23% Mittel 6,04% 5,98; 6,30%

3 g Mono-Natriumsalz wurden in 15 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst; es löste sich klar auf. Alsbald fällt ein kristallinischer Niederschlag aus, der beim Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterläfst und in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten sich als das Tetra-Ammoniumsalz erweist.

0,2323 g Substanz verbrauchten 16,70 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4 . SO_3(NH_4)_4 + 6H_2O$: Gefunden:
4N 9,72% 10,07%

1) Siehe Anm. pag. 17.

Mono-Natriumsalz.

$C_{20}H_{13}O_3 . SO_3Na + 5H_2O.$

10 g 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton wurden durch gelindes Erwärmen in 40 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser bis zur klaren Lösung verdünnt und mit 150 ccm einer gesättigten Natriumsulfatlösung versetzt. Nach längerem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Farblose, nadelförmige Kristalle. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich, in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen Lösung sofort rotviolette Färbung. — Sehr rein und in schönen Kristallen erhält man das Salz auch, wenn man die Lösung des Tetra-Natriumsalzes[1]) mit Salzsäure fällt.

a) aus Wasser:

0,2628 g; 0,1676 g; 0,3034 g Substanz gaben 0,0352 g; 0,0230 g; 0,0422 g Na_2SO_4.

2,0088 g Substanz gaben 0,2962 g Gewichtsverlust bei 100° bis 110°.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3SO_3Na + 5H_2O$:		Gefunden:
Na	4,65%	4,34; 4,45; 4,51%
$4H_2O$	14,74%	14,57%

b) aus Alkohol:

0,1153 g Substanz gaben 0,2370 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.
0,1686 g Substanz gaben 0,0254 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3Na + C_2H_5OH + H_2O$:		Gefunden:
C	56,41%	56,06%
H	4,49%	4,69%
Na	4,91%	4,88%

Di-Natriumsalz.[2])

Verschiedene Versuche, das Di-Natriumsalz durch Kochen des Mono-Natriumsalzes mit Soda, durch Fällen des Tetra-Natriumsalzes mit Kohlensäure oder durch Zusammenbringen der berechneten Mengen Mono-Natriumsalz und Natriumhydroxyd zu erhalten,

1) Siehe pag. 33.
2) Siehe Anm. pag. 17.

schlugen fehl, vermutlich wegen der grofsen Leichtlöslichkeit des Salzes in Wasser und Alkohol; die erhaltenen Produkte schwankten in ihrer Zusammensetzung zwischen 4,6 und 9,8% Natriumgehalt.

Tetra-Natriumsalz.[1])

$$C_{20}H_{12}O_4Na_3SO_3Na + C_2H_5OH + 6H_2O.$$

10 g Mono-Natriumsalz wurden in einem Gemisch von 75 ccm 25prozentiger Natronlauge und 50 ccm Alkohol gelöst, die Lösung kurz aufgekocht, rasch filtriert und im Exsiccator über Natronkalk und Kali aufbewahrt. Nach einigen Stunden tritt eine reichliche Abscheidung von Kristallen ein, welche rasch abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und schliefslich im Exsiccator über Schwefelsäure, Natronkalk und Kali getrocknet werden. Farblose, rechteckige, stäbchenförmige Kristalle, welche begierig Kohlensäure anziehen. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Durch Zusatz von Säure entsteht das Mono-Natriumsalz.

0,4082 g; 0,4705 g Substanz gaben 0,1760 g; 0,2001 g Na_2SO_4.
0,2624 g; 0,2562 g Substanz verbrauchten 7,8 ccm; 7,6 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

$C_{20}H_{12}O_4Na_3 . SO_3Na + C_2H_5OH + 6H_2O$: Berechnet für		Gefunden:
4Na	14,33%	13,99; 13,79%
2Na	7,16%	6,83; 6,82%

Mono-Kaliumsalz.

$$C_{20}H_{13}O_3 . SO_3K + 5H_2O.$$

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 ccm Wasser, 150 ccm gesättigte Kaliumsulfatlösung. Darstellung und Löslichkeitsverhältnisse wie das Natriumsalz. Farblose, lange, nadelförmige Kristalle. Schmelzpunkt 132°. Bei 100° verliert die Substanz 3 Moleküle Wasser.

---

1) Siehe Anm. pag. 17.

0,4315 g; 0,1844 g; 0,3191 g; 0,2525 g Substanz gaben 0,0692 g; 0,0310 g; 0,0540 g; 0,0428 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3K + 5H_2O$:		Gefunden:
K	7,64%	7,20; 7,55; 7,59; 7,61%
$3H_2O$	10,58%	10,09%

Das Mono-Kaliumsalz löst sich in einer geringen Menge konzentriertem Ammoniak klar auf; nach kurzer Zeit jedoch trübt sich die Lösung, und es fallen Kalium-Ammoniumsalze von wechselnder Zusammensetzung aus.

Di-Kaliumsalz.[1])

$$C_{20}H_{14}O_4K . SO_3K + 5H_2O.$$

4 g Mono-Kaliumsalz wurden mit 0,6 g Kaliumcarbonat und 20 ccm Wasser gekocht. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Das Salz bildet farblose Rhomben und löst sich auch in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leichter. Die wässerige Lösung reagiert neutral; Säuren fällen daraus die Mono-Kaliumverbindung.

0,2670 g; 0,2996 g Substanz gaben 0,0812 g; 0,0902 g K_2SO_4.

0,3302 g Substanz gaben 0,0488 g Gewichtsverlust bei 100° bis 110°.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4K . SO_3K + 5H_2O$:		Gefunden:
2K	13,78%	13,65; 13,52%
$5H_2O$	15,90%	14,78%

Tetra-Kaliumsalz.[1])

$$C_{20}H_{12}O_4K_3SO_3K + C_2H_5OH + 6H_2O.$$

10 g Mono-Kaliumsalz, 20 g Alkohol, 30 g Kaliumhydroxyd, 46 ccm Wasser. Darstellung wie das Tetra-Natriumsalz. Farblose tafelförmige Kristalle.

0,2330 g; 0,4033 g; 0,3114 g Substanz gaben 0,1074 g; 0,1958 g; 0,1438 g K_2SO_4.

0,2113 g; 0,3138 g Substanz verbrauchten 5,5 ccm; 8,5 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

1) Siehe Anm. pag. 17.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4K_3 . SO_3K + C_2H_5OH + 6H_2O$:		Gefunden:
4K	22,09%	20,70; 21,06; 20,74%
2K	11,05%	10,19; 10,56%

Saures Monokaliumsalz.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13}O_3SO_3K \\ C_{20}H_{13}O_3SO_3H \end{matrix}\right\} + 4H_2O.$$

Ein Gemisch von 5 g Lakton und 5 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurde mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden geschüttelt, mit Wasser auf 340 ccm aufgefüllt, filtriert und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Rhomben, welche bei 132° schmelzen. Das Salz löst sich in Alkohol sehr leicht und kristallisiert aus demselben in Form derber Rechtecke. Von Wasser wird es weniger leicht gelöst.

0,1020 g Substanz gaben 0,2071 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

0,1020 g Substanz gaben 0,0108 g K_2SO_4.

0,1148 g Substanz gaben 0,0613 g $BaSO_4$.

0,2018 g; 0,1784 g Substanz verbrauchten 2,05 ccm; 1,85 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Sodalösung.

0,2134 g; 0,2002 g Substanz verbrauchten 2,15 ccm; 2,00 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Kalilauge.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13}O_3SO_3K \\ C_{20}H_{13}O_3SO_3H \end{matrix}\right\} + 4H_2O$:		Gefunden:
C	54,91%	55,37%
H	4,00%	4,41%
S	7,32%	7,33%
K	4,46%	4,70%
K (zur Neutralisation nötig)	4,46%	3,89; 3,97%
Na (zur Neutralisation nötig)	2,68%	2,33; 2,37%

Natrium-Ammoniumsalz.

$$(C_{20}H_{14}O_4NH_4 . SO_3)_2NH_4Na + 12H_2O.$$

Eine Lösung von 2 g aus Tetra-Natriumsalz frisch gefälltem Mono-Natriumsalz in 100 g Wasser wurde mit 30 ccm konzentriertem

Ammoniak versetzt und in einem Schälchen im Vacuum über Schwefelsäure der langsamen Verdunstung überlassen. Das Salz kristallisiert in schön ausgebildeten derben farblosen Rhomben. Es entspricht in seiner Zusammensetzung nicht einem normalen Salz, vielmehr entsteht eine Verbindung von doppelter Molekulargröfse mit einem Atom Natrium und drei Ammoniumgruppen.

0,3528 g; 0,5187 g; 0,3088 g; 0,2582 g Substanz gaben 0,0218 g; 0,0332 g; 0,0170 g; 0,0141 g Na_2SO_4.

0,2284 g; 0,2257 g; 0,2784 g; 0,2566 g Substanz verbrauchten 6,5 ccm; 6,4 ccm; 7,75 ccm; 7,2 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 . NH_4 . SO_3NH_4 + 6H_2O \\ C_{20}H_{14}O_4 . NH_4 . SO_3Na + 6H_2O \end{matrix}\right.$	Gefunden:
Na 2,11%	2,00; 2,08; 1,78; 1,77%
N 3,85%	3,98; 3,97; 3,65; 3,93%

Kalium-Ammoniumsalz.

$C_{20}H_{14}O_4SO_3KNH_4 + 6H_2O$.

2 g aus dem Tetra-Kaliumsalz frisch dargestelltes Mono-Kaliumsalz wurden in 100 g Wasser gelöst, mit 30 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedunstet. Lange farblose, rhombische Prismen.

0,4288 g; 0,4312 g Substanz gaben 0,0664 g; 0,0704 g K_2SO_4.

0,4299 g; 0,4483 g Substanz verbrauchten 7,55 ccm; 7,9 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4SO_3KNH_4 + 6H_2O$:	Gefunden:
K 6,93%	6,95; 7,33%
N 2,49%	2,46; 2,47%

Baryumsalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

5 g Mono-Natriumsalz wurden in 100 g siedendem Wasser gelöst und eine Lösung von 3 g Baryumchlorid in 10 g Wasser zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in Form farbloser, nadelförmiger

Kristalle ab. Es ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem etwas leichter löslich, in Äther unlöslich.

0,2717 g; 0,3194 g Substanz gaben 0,0666 g; 0,0788 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba 14,65%	14,43; 14,52%

Kupfersalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Cu + 6H_2O$.

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm konzentrierte Cuprisulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Farblose flimmernde Blättchen. Die wässerige Lösung ist farblos, die alkoholische meist gelb gefärbt.

0,7658 g; 0,6746 g Substanz gaben 0,0622 g; 0,0516 g CuO.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Cu + 6H_2O$:	Gefunden:
Cu 6,59%	6,49; 6,11%

Bleisalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Pb$.

5 g Mono-Natriumsalz in 100 g Wasser, 3 g Bleinitrat in 15 g Wasser gelöst. Darstellung wie das Silbersalz. Farblose unregelmäfsige Sechsecke, auch in heifsem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

0,2104 g Substanz gaben 0,0660 g $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Pb$:	Gefunden:
Pb 21,36%	21,42%

Nickelsalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Ni + 6H_2O$.

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm konzentrierte Nickelsulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Farblose, wetzsteinförmige Kristalle, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,1988 g; 0,2336 g Substanz gaben 0,0152 g; 0,0180 g NiO.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3SO_3)_2Ni + 6H_2O$:	Gefunden:
Ni 6,32%	6,01; 6,05%

Cobaltsalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Co + 6H_2O.$

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm konzentrierte Kobaltsulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Schwach rosa gefärbte (unter dem Mikroskop farblos erscheinende), kürbiskernförmige, meist terrassenförmig übereinander geschichtete Kristalle. In Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,2102 g; 0,2328 g; 0,2384 g Substanz gaben 0,0177 g; 0,0194 g; 0,0199 g Co_3O_4.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Co + 6H_2O$:	Gefunden:
Co 6,35%	6,18; 6,12; 6,13%

Aluminiumsalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_3Al + 6H_2O.$

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm konzentrierte Aluminiumsulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Farblose, wetzsteinförmige, meist zu Büscheln vereinigte Kristalle. In Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,4834 g; 0,3949 g Substanz gaben 0,0176 g; 0,0147 g Al_2O_3.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_3Al + 6H_2O$:	Gefunden:
Al 2,11%	1,93; 1,97%

Ferner wurden auf analoge Weise dargestellt das Zink- und Mangansalz. Beide kristallisieren in Form farbloser Blättchen, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind.

Eisensalze der Sulfosäure.

Ferrosalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Fe + 6H_2O.$

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm konzentrierte Ferrosulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Farblose wetzsteinförmige Kristallblättchen. In Wasser

schwer, in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, in Benzol unlöslich. Die Lösungen färben sich an der Luft langsam rotviolett; auf Zusatz von Säure verschwindet die Färbung. Mit Ferricyankaliumlösung und Salzsäure tritt Dunkelblaufärbung ein (Turnbulls Blau).

0,6706 g; 0,6730 g Substanz gaben 0,0548 g; 0,0548 g Fe_2O_3.

Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_2Fe + 6H_2O$:	Gefunden:
Fe 5,82%	5,71; 5,69%

Ferrisalz.

$(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_3Fe + 6H_2O$.

10 g Lakton, 40 g konzentrierte Schwefelsäure, ca. 250 g Wasser, 150 ccm 29prozentige Ferrisulfatlösung. Darstellung wie das Mono-Natriumsalz. Hexagonale farblose Blättchen, die beim Trocknen stahlblau werden. In Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton mit tief violetter Farbe löslich, die auf Zusatz von Säure wieder verschwindet; in Benzol unlöslich. Die salzsaure Lösung wird auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung dunkelblau gefärbt (Berliner Blau). Mit Ferricyankalium tritt keine Farbenreaktion ein.

0,1036 g Substanz gaben 0,2095 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.
0,5048 g; 0,5586 g Substanz gaben 0,0298 g; 0,0322 g Fe_2O_3.
0,3175 g Substanz verbrauchten 2,5 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Natriumthiosulfatlösung.

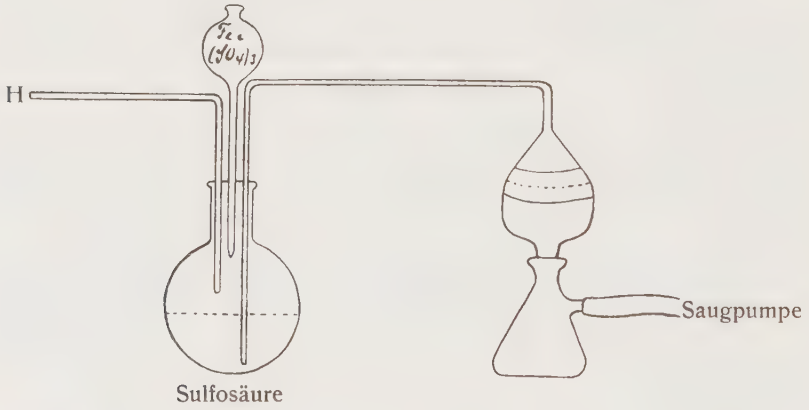
Berechnet für $(C_{20}H_{13}O_3 . SO_3)_3Fe + 6H_2O$:	Gefunden:
C 54,96%	55,14%
H 3,89%	4,10%
Fe (als Fe_2O_3) 4,50%	3,91; 4,04%
Fe (jodometr.) 4,50%	4,41%

Darstellung des Ferrisalzes im Wasserstoffstrom.

In einen mit dreifach durchbohrtem Kork versehenen Kolben, der wässerige Sulfosäurelösung (s. o.) enthielt, wurde durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat gereinigter Wasserstoff eingeleitet. Durch die zweite Bohrung des Korkes war ein Tropftrichter geführt, durch die dritte, ein zweites bis auf den Boden reichendes Glasrohr, das

aber zunächst hochgezogen wurde, um dem Wasserstoff Austritt zu gewähren. Nachdem die Luft verdrängt ist, läfst man durch den Tropftrichter die entsprechende Menge Ferrisulfatlösung (s. o.) einlaufen; der Kolben steht dabei in Eis. Alsbald beginnt die Ausscheidung des Ferrisalzes in glänzenden, farblosen oder gelblichen Blättchen.

Die Vorrichtung wurde zu dem Zweck benützt, das Salz im Wasserstoffstrom abzusaugen und zu trocknen, um es auf diese Weise auch im trocknen Zustand farblos zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Auslafsrohr durch einen Druckschlauch mit dem Rohr eines Trichters verbunden, der mittels eines Gummistreifens luftdicht auf eine Saugnutsche aufgesetzt war, die in Eis stand.



Die Pumpe wurde nun in Tätigkeit gesetzt. Nachdem aus dem Apparat die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde das Wasserstoffzuleitungsrohr über die Flüssigkeit herausgezogen und das Ableitungsrohr in die Flüssigkeit hineingeschoben; der Kolben wird gelegentlich geschüttelt. Die Flüssigkeit wird so mitsamt den Kristallen hinüber auf die Nutsche gedrückt.

Der Versuch scheiterte jedesmal an der grofsen Feinheit der Kristallblättchen, die das Filter nach kurzer Zeit vollständig verstopfen; die Wasserstoffentwicklung hört dann völlig auf. Die Kristalle bilden auf dem Filter einen dichten Filz, der hartnäckig feucht bleibt, auch wenn man den Kolben ausschaltet und die Nutsche direkt mit dem trockenen Wasserstoff verbindet. Infolgedessen färbt sich die Substanz, sowie man sie von der Nutsche entfernt und auf den Tonteller streicht, wieder blau.

Reaktionen der Sulfosäure unter Erhaltung der Sulfogruppe.

a) Einwirkung von geschmolzenem bzw. alkoholischem Alkali auf die Sulfosäure.

5 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurden mit 20 g Stangenkali im Nickeltiegel zusammengeschmolzen, wobei die Temperatur bis auf ca. 200° gesteigert wurde, der Tiegelinhalt nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Äther geschüttelt; hierbei schied sich aus der wässerigen Lösung das Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure ab, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Der Äther hinterliefs beim Verdunsten keinen Rückstand.

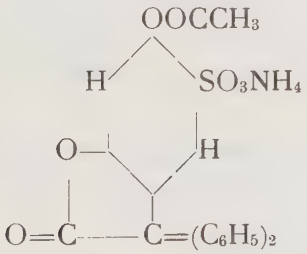
0,2393 g Substanz gaben 0,0362 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3 . SO_3K + 5H_2O + C_2H_5OH$: K 7,01 % Gefunden: 6,80 %

5 g Mono-Kaliumsalz wurden mit 10 g Stangenkali, 10 g Wasser und 75 ccm Alkohol 12 Stunden am Rückflufskühler gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst; er erwies sich als das Tetra-Kaliumsalz der Sulfosäure, aus dem beim Ansäuern das Mono-Kaliumsalz abgeschieden wurde.

b) Acetylverbindungen.

2-Oxy-4-acetoxytriphenylessigsäurelaktonsulfosaures Ammonium.



10 g Mono-Ammoniumsalz der Sulfosäure wurden in 20 ccm Acetylchlorid eingetragen und bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt; dann wurde die Lösung in 150 ccm Wasser gegossen. Nach längerem Stehen scheiden sich farblose flimmernde Blättchen ab, die abgesaugt werden; sie können aus Chloroform, in dem sie schwer, oder aus Wasser oder Alkohol, in denen sie ziemlich leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Nadeln, unter

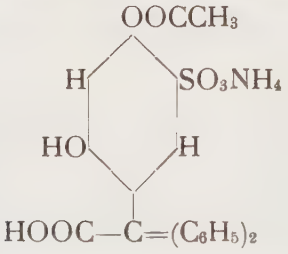
dem Mikroskop gestreckte, rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 233—234°.

0,1009 g Substanz gaben 0,2214 g Co_2 und 0,0516 g H_2O.

0,3644 g; 0,3725 g Substanz verbrauchten 8,8 ccm; 8,9 ccm $\frac{1}{10}$-Norm. Salzsäure.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_4 . SO_3NH_4$:	Gefunden:
C 59,86%	59,83%
H 4,30%	4,70%
N 3,17%	3,38; 3,35%

2-Oxy-4-acetoxytriphenylessigsäuresulfosaures Ammonium.



Das wässerige Filtrat von der oben beschriebenen Laktonsulfosäure wird mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt und von neuem stehen gelassen. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Kristallblättchen ab, die abgesaugt und aus Wasser oder aus Alkohol umkristallisiert werden. Die freie Säure schmilzt bei langsamem Erhitzen wie das Lakton ebenfalls erst gegen 233°, bei schnellerem Erhitzen zwischen 200° und 230°, offenbar unter Übergang in das Lakton.

0,1216 g Substanz gaben 0,2506 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5 . SO_3NH_4$:	Gefunden:
C 57,51%	57,44%
H 4,57%	4,41%

5 g 2-Oxy-4-acetoxytriphenylessigsäurelakton[1]) wurden in 20 g konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen gelöst, mit ungefähr 120 ccm Wasser verdünnt und die Lösung mit 75 ccm gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Der nach einiger Zeit aus-

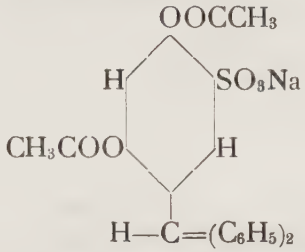
1) Dargestellt nach der Vorschrift von H. v. Liebig, J. f. pr. Ch. (2) Bd. 72 pag. 149 (1906).

gefallene Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 237°.

0,1034 g Substanz gaben 0,2181 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5 . SO_3NH_4$:	Gefunden:
C 57,51%	57,48%
H 4,57%	4,51%

2,4-Diacetoxytriphenylmethansulfosaures Natrium.



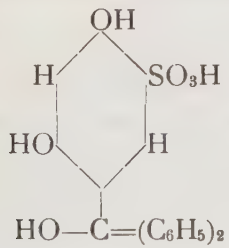
4 g Mono-Natriumsalz der Sulfosäure wurden mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler eine Stunde lang gekocht, in 100 g Wasser gegossen und mit 50 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung versetzt. Der Niederschlag wurde zweimal aus wenig Wasser umkristallisiert. Silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 124°—125°.

0,2058 g Substanz gaben 0,4480 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4SO_3Na$:	Gefunden:
C 59,74%	59,36%
H 4,11%	4,39%

Sämtliche acylierten Sulfosäuren geben mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2,4-Dioxytriphenylcarbinolsulfosäure.



5 g 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton wurden in 20 g konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen gelöst, mit ca. 125 g

Wasser verdünnt und eine Lösung von 15 g Chromisulfat in 75 g Wasser zugefügt. Der nach längerem Stehen gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Aus dem Äther scheiden sich hexagonale, farblose Kristalle ab. In Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther leicht, in Äther, Chloroform und Benzol schwer löslich. Schmelzpunkt 186°.

0,1428 g Substanz gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.
0,1374 g Substanz gaben 0,0713 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3 . SO_3H + 1H_2O$:	Gefunden:
C 56,85%	56,94%
H 4,73%	5,06%
S 7,98%	7,13%

Reaktionen der Sulfosäure unter Abspaltung der Sulfogruppe.

1. Abspaltung der Sulfogruppe mittels Acetylchlorid.

5 g Mono-Ammoniumsalz der Sulfosäure wurden allmählich in 10 ccm Acetylchlorid eingetragen und auf dem Wasserbad in einem Schälchen bis zur vollkommenen Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heifsem Benzol behandelt; aus der Lösung kristallisiert reines 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton vom Schmelzpunkt 168° heraus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurde. Der in Benzol unlösliche Teil erwies sich als Ammoniumsulfat. Das Kalium- bzw. Natriumsalz der Sulfosäure verhalten sich in gleicher Weise.

0,1080 g Substanz gaben 0,3139 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 79,47%	79,26%
H 4,63%	4,79%

2. Abspaltung der Sulfogruppe mittels Dimethylsulfat.

3 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurden auf dem Wasserbad mit 12 g Dimethylsulfat bis zur Lösung erwärmt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Teil wurde aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz erwies sich im Schmelzpunkt (168°) und in ihren Eigenschaften als 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton.

Die Versuche, das Baryumsalz der Sulfosäure mit Dimethylsulfat und das Silbersalz derselben mit Methyljodid umzusetzen, führten zu der freien Sulfosäure, welche durch Ausäthern aus dem Reaktionsgemisch und Umkristallisieren aus Benzol rein erhalten wurde.

3. 2,4-Dimethoxytritansäuremethylester.[1])

$$(C_6H_5)_2C_6H_3(OCH_3)_2C\,.\,COOCH_3.$$

5 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurden in 20 g 33prozentiger Kalilauge bei Wasserbadtemperatur gelöst und 10 g auf dem Wasserbad erwärmtes Dimethylsulfat zugegeben und geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser auf ca. 300 ccm aufgefüllt und noch kurze Zeit erwärmt. Ein kleiner Teil blieb ungelöst; er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 168°; mit starker Schwefelsäure tritt Rotfärbung auf. Der Körper ist identisch mit dem von H. v. Liebig[1]) bereits dargestellten 2,4-Dimethoxytritansäuremethylester.

0,0806 g Substanz gaben 0,2247 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$:	Gefunden:
C 76,24%	76,03%
H 6,07%	5,95%

4. 2,4-Dimethoxytritansäure.[1])

$$(C_6H_5)_2C_6H_3(OCH_3)_2C\,.\,COOH.$$

Das alkalische Filtrat wurde angesäuert; es entstand ein schmieriger Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet, gepulvert, mit Sodalösung kurze Zeit gekocht und heifs filtriert wurde. Das Filtrat wurde angesäuert und der Niederschlag aus Benzol umkristallisiert. Der entstandene Körper kristallisiert in Form grober Prismen aus. Durch den Schmelzpunkt 246° und sein Verhalten starker Schwefelsäure gegenüber, mit der er eine blutrote Färbung gibt, erwies er sich als 2,4-Dimethoxytritansäure[1]).

---

1) Journ. f. pr. Ch. (II) 72, 151 (1905) ff.

5. 2-Oxy-4-methoxytritansäurelakton.[1])

$$(C_6H_5)_2C_6H_3 . (OCH_3)\overline{OC} . CO.$$

Der in Sodalösung unlösliche Teil wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Er kristallisiert in Form rhomboedrischer Kristalle und gibt mit starker Schwefelsäure keine Färbung. Schmelzpunkt 180°—181°. Es ist das 2-Oxy-4-methoxytritansäurelakton[1]) entstanden.

6. Monobrom-2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton.

$$C_{20}H_{13}O_3 . Br.$$

2,5 g Mono-Natriumsalz der Sulfosäure wurden in 7,5 ccm Eisessig gelöst und 2,4 g Brom zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Benzol behandelt; aus der Lösung kristallisiert die von Kohlhaas[2]) bereits dargestellte Mono-Bromverbindung vom Schmelzpunkt 184° heraus; es hinterbleibt Natriumsulfat.

7. Mononitro-2,4-dioxytriphenylessigsäurelakton.

$$C_{20}H_{13}O_3 . NO_2.$$

5 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurden mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierter Salpetersäure behandelt. Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Rhombische Kristalle. Schmelzpunkt 183°.

Um die Identität mit der von Kohlhaas[3]) bereits dargestellten Mononitroverbindung I des 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelaktons, mit der die Substanz in ihren Eigenschaften übereinstimmt, zu bestätigen, wurden 0,2 g des Nitrokörpers mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat eine Stunde am Rückflufskühler gekocht und in Wasser gegossen. Der aus Alkohol umkristallisierte Niederschlag schmolz in Übereinstimmung mit der von Kohlhaas dargestellten Acetylverbindung bei 159°.

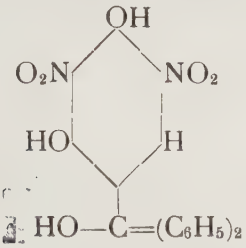
---

1) Siehe Anm. pag. 45.

2) J. Kohlhaas, Dissertation, Marburg 1905; Untersuchungen über das 2-Oxybenzo-5-diphenyldihydrofuranon pag. 39.

3) Dissertation pag. 32.

8. Dinitro-2,4-dioxytriphenylcarbinol.



5 g Mono-Kaliumsalz der Sulfosäure wurden auf dem Wasserbad mit 10 ccm 65prozentiger Salpetersäure bis zum Aufhören der Stickstoffoxydentwicklung erwärmt und dann in kaltes Wasser geschüttet. Das nach kurzer Zeit erstarrte Nitroprodukt wurde zerrieben, mit Wasser gewaschen und in 100 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde dann im offenen Becherglase an einem staubfreien Ort sich selbst überlassen; nach mehreren Tagen scheiden sich derbe, rechteckige, gelb gefärbte Kristalle ab. Schmelzpunkt 175°—176°. In Benzol, Äther, Essigäther, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich. In Kalilauge und Ammoniak mit rotbrauner Farbe löslich.

0,1528 g Substanz gaben 0,3339 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
0,1374 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 9° und 717 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3(NO_2)_2$:		Gefunden:
C	59,68%	59,59%
H	3,66%	4,05%
N	7,32%	7,21%

5 g 2,4-Dioxytriphenylessigsäurelakton wurden in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz der Sulfosäure mit Salpetersäure behandelt; es resultierte derselbe Nitrokörper.

0,1463 g Substanz gaben 0,3221 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3(NO_2)_2$:		Gefunden:
C	59,68%	60,04%
H	3,66%	4,44%
N	7,32%	

9. Diamido-2,4-dioxytriphenylcarbinol.

$C_{19}H_{14}O_2(NH_2)_2$.

3,2 g Dinitro-2,4-dioxytriphenylcarbinol wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 6 g granuliertes Zinn

zugegeben und auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Entfärbung der Lösung erwärmt. Dann wurden 200 g Wasser zugefügt und das gelöste Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Das Filtrat wurde in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand in Benzol gelöst und in Alkohol gegossen.

Über den Einfluſs der Konstitution auf die Sulfurierung.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 2,4-Dimethoxytriphenylessigsäuremethylester in der Wärme.

Je 2 g des Trimethylesters wurden verschieden lange Zeit mit je 10 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt und die Lösung in Eiswasser gegossen; der entstandene Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanzen sind sämtlich schwefelfrei und wasserunlöslich. Ihrer Zusammensetzung nach scheint zunächst die 2,4-Dimethoxytriphenylessigsäure gebildet zu werden, die dann allmählich das Carboxyl verliert und in das von Kohlhaas bereits dargestellte 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol übergeht.

0,1232 g; 0,1259 g Substanz gaben 0,3508 g; 0,3668 g CO_2 und 0,0638 g; 0,0629 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 78,72%	77,65; 79,45%
H 6,29%	5,93; 5,55%

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 2,4-Dioxytritansäurelaktonäther.

2 g nach H. v. Liebig dargestellter 2,4-Dioxytritansäurelaktonäther[1]) wurden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen und vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. 2 g desselben Äthers wurden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden im Ölbad auf 120° erwärmt. Die Lösungen wurden dann in Wasser gegossen. In beiden Fällen schied sich der Äther unverändert wieder aus. Als bei einer dritten Probe die Temperatur des Ölbades bis auf ca. 200° gesteigert wurde, machte sich starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar; aber auch dann konnte nur der reine

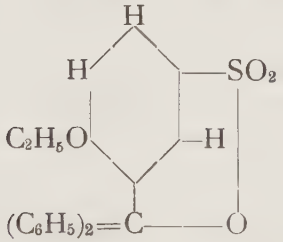
1) J. f. pr. Ch. (II) Bd. 72, 109 (1905).

Äther isoliert werden; ein wasserlösliches Produkt wurde auch dabei nicht erhalten. — Ebensowenig gab das p-Oxytriphenylcarbinol wasserlösliche Produkte bei dieser Behandlung.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das o-Oxytriphenylessigsäurelakton.

3 g o-Oxytriphenylessigsäurelakton[1]) vom Schmelzpunkt 120° wurden in der gleichen Weise wie der 2,4-Dioxytritansäurelaktonäther mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt; auch hier wurden schwefelhaltige oder wasserlösliche Produkte nicht erhalten.

o-Äthoxytriphenylcarbinolsulfosäureanhydrid (?).



2 g o-Äthoxytriphenylessigsäure[1]) wurden mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang in der Kälte geschüttelt; die tiefviolette Lösung wurde in ca. 35 g Wasser geschüttet und stehen gelassen. Allmählich scheiden sich aus der farblosen Lösung — ein Rückstand ist nicht vorhanden — silberglänzende wasserlösliche Blättchen aus, die im Exsiccator getrocknet und aus Benzol umkristallisiert werden. Feine, farblose Nadeln, die gegen 80° sintern und sich gegen 100° zersetzen. Der Schwefelgehalt entspricht nicht der normalen Sulfosäure, sondern einem Anhydrid derselben; vermutlich hat sich beim Umkristallisieren aus Benzol ein inneres Anhydrid zwischen der Sulfogruppe und dem Carbinolhydroxyl gebildet.

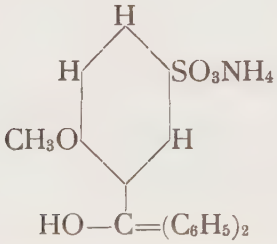
0,0990 g Substanz gaben 0,0662 g $BaSO_4$.

---

1) Von Herrn Dr. H. v. Liebig zur Verfügung gestellt. cf. J. f. pr. Ch. (II) Bd. 72, 105 Anm. 4 (1905).

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2.SO_2$:	Gefunden:
S 8,74%	9,18%

o-Methoxytriphenylcarbinolsulfosaures Ammonium.



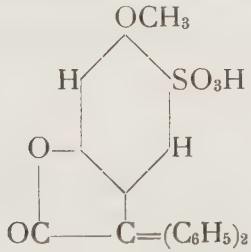
10 g o-Methoxytriphenylessigsäure[1]) wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang geschüttelt; dann wurde die dunkelrote Lösung in ca. 1 l Wasser gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene o-Methoxytriphenylcarbinol wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Rotfärbung eingeengt. Dabei scheiden sich schwarze kristallinische Krusten ab, von denen die Mutterlauge abgegossen wird. Die zurückbleibenden Krusten werden etwas abgepreſst und in wenig Wasser gelöst. Die farblose Lösung wird mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt; die abgeschiedenen klumpigen Massen werden so gut als möglich abgesaugt und zunächst mehrmals in gewöhnlichem, zum Schluſs in absolutem Alkohol gelöst. Der Alkohol wird jedesmal im Trockenschrank bis zur Trockne verjagt. Man erhält schlieſslich als Rückstand eine glasige Masse, die gepulvert wird. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Wasser; die wässerige Lösung gibt ebenso wie die der o-Äthoxytritansäure mit Eisenchlorid keine Färbung. Schmelzpunkt unscharf gegen 180° unter Zersetzung.

0,1764 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 11° und 719 mm.
0,1189 g Substanz gaben 0,0726 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_7O_2.SO_3NH_4$:	Gefunden:
N 3,61%	3,54%
S 8,26%	8,38%

1) Von Herrn Dr. H. v. Liebig zur Verfügung gestellt.

2-Oxy-4-methoxytritansäurelaktonsulfosäure.



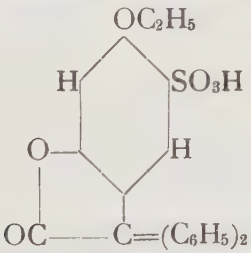
0,5 g 2-Oxy-4-methoxytritansäurelakton[1]) werden mit 10 ccm starker Schwefelsäure übergossen und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die braungelbe Lösung — eine Gasentwicklung findet nicht statt — wird in 100 ccm Wasser gegossen; die ausgeschiedene Sulfosäure wird aus Wasser umkristallisiert. Langgestreckte hexagonale Blättchen. Schmelzpunkt 160°—161°.

0,1120 g Substanz gaben 0,2294 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3SO_3H + 3H_2O$:	Gefunden:
C 56,00%	55,86%
H 4,88%	4,86%

Mit Ammoniumsulfat liefert die Sulfosäure ein in hexagonalen gestreiften Blättchen kristallisierendes Ammoniumsalz.

2-Oxy-4-äthoxytritansäurelaktonsulfosäure.



Diese Sulfosäure wird in derselben Weise dargestellt wie die vorhergehende; sie verhält sich bei der Darstellung ebenso. Nadeln, unter dem Mikroskop ebenfalls langgestreckte hexagonale Blättchen. Schmelzpunkt 140°—141° unter lebhaftem Schäumen. — Die Methyl- und Äthylverbindungen werden beim Schmelzen auch bei 180° nicht rot.

1) Von Herrn Dr. H. v. Liebig zur Verfügung gestellt.

0,1596 g Substanz gaben 0,3278 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3SO_3H + 3H_2O$:		Gefunden:
C	56,89 %	56,01 %
H	5,17 %	4,97 %

Ferrisalz der 2-Oxy-4-äthoxytritansäurelaktonsulfosäure.

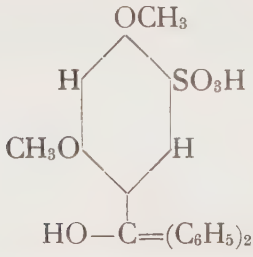
$$(C_{22}H_{17}O_3SO_3)_3Fe + 3H_2O.$$

Aus nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen der 2-Oxy-4-äthoxytritansäurelaktonsulfosäure fällt Eisenchlorid das farblose Ferrisalz der Sulfosäure in schimmernden, gleichmäfsig sechsseitigen Blättchen aus. Das Salz löst sich glatt in Äther. Beim Aufbewahren nimmt es eine intensiv rote Farbe an.

0,1530 g Substanz gaben 0,0098 g Fe_2O_3.

Berechnet für $(C_{22}H_{17}O_3SO_3)_3Fe + 3H_2O$:		Gefunden:
Fe	4,43 %	4,48 %

2,4-Dimethoxytritanolsulfosäure.

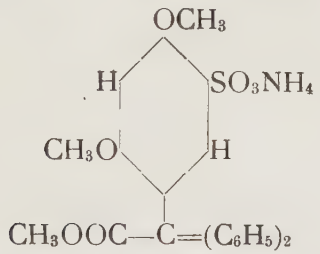


Ungefähr 1 g Dimethoxytritansäure wird in 15 ccm starker Schwefelsäure gelöst, wobei zunächst Kohlenoxyd abgespalten wird, und dann etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird dann in 100 ccm Wasser gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird in heifsem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten nötigenfalls stark eingeengt. Die Sulfosäure kristallisiert in schönen langen nadelförmigen Blättchen. Schmelzpunkt 207°—208° unter Rotfärbung. Gegen 330° tritt Zersetzung ein. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0,0890 g Substanz gaben 0,1860 g CO_2 und 0,0381 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_3SO_3H + 3H_2O$:	Gefunden:
C 55,51 %	55,87 %
H 5,72 %	4,75 %[1])

2,4-Dimethyloxytritansäuremethylestersulfosäure.



1 g Trimethylester wird mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die blutrote Lösung wird in 200 ccm Wasser gegossen; scheidet sich dabei eine rote Schmiere aus, so wird dieselbe für sich in Wasser gelöst. Die anfangs meist etwas trübe Lösung wird nach mehrmaligem Filtrieren vollkommen klar; die rote Farbe der Lösung verschwindet erst bei sehr starkem Verdünnen. Sowohl die rote, wie die farblose Lösung geben beim Übersättigen mit Alkali eine leuchtend hellgrüne Fluoreszenz, die bei längerem Stehen an der Luft wieder verschwindet.

Engt man die wässerige Lösung der Sulfosäure ein, so fällt letztere wieder als rote Schmiere aus. Die wässerige Lösung wurde daher mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Beim Stehen scheidet sich dann das Ammoniumsalz der Sulfosäure in Büscheln von sechsseitigen oder abgerundeten Blättchen aus. Schmelzpunkt 221° unter Rotfärbung. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die schwächer ist als die Färbung der 2,4-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure.

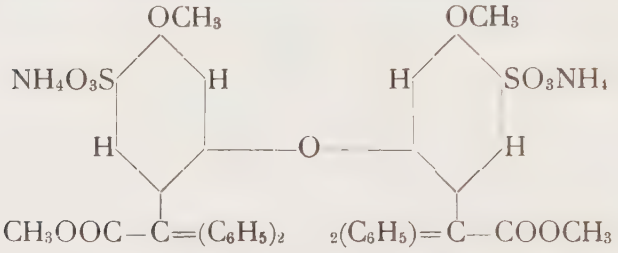
0,1331 g Substanz gaben 0,2744 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
0,1435 g Substanz gaben 0,0758 g $BaSO_4$.

---

1) Die Bestimmung des Wasserstoffs ergab leider keine befriedigende Zahl; zur Wiederholung der Analyse war die vorhandene Menge an reiner Substanz zu gering.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4SO_3NH_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
C 55,75%	56,22%
H 5,85%	4,83%[1])
S 6,46%	7,25%

2,4-Dimethoxytritansäureätherdimethylestersulfosäure.



0,5 des Esters werden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und erwärmt. Der gröfste Teil bleibt ungelöst. Das Filtrat wurde mit konzentrierter Ammoniumsulfatlösung versetzt; das Ammoniumsalz scheidet sich in Nadeln aus. Die Lösung gibt beim Übersättigen mit Alkali eine ähnliche grüne Fluoreszenz wie die Lösung der eben beschriebenen Sulfosäure des Trimethylesters, gibt aber mit Eisenchlorid keine Färbung.

Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus.

---

1) S. Anm. pag. 53.

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. Juli 1879 in Hamburg geboren, besuchte die dortige höhere Bürgerschule vor dem Holstentore und später das Wilhelm-Gymnasium, welches ich Ostern 1896 mit der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienst verliefs, um mich der pharmazeutischen Laufbahn zu widmen. Meine dreijährige Lehrzeit absolvierte ich in Flensburg, konditionierte dann in Aachen, Frankfurt am Main und Potsdam. Die erste Hälfte meines Militärjahres diente ich in Dresden bei dem dortigen Schützenregiment Nr. 108. Im Sommersemester 1902 bezog ich die Universität München und bestand im Wintersemester 1903/04 die pharmazeutische Staatsprüfung. Nach Ablegung der beiden Verbandsexamina begann ich im Wintersemester 1905/06 meine Doktorarbeit, welche ich im Wintersemester 1906/07 vollendete. Im Wintersemester 1906/07 war ich in Berlin immatrikuliert, die übrige Zeit in München. Das Examen rigorosum bestand ich am 30. Januar 1908.